

DERWENT-ACC-NO: 1977-85052Y
DERWENT-WEEK: 197748
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Viscose fibre prepn. - by spinning, coagulating in
a volatile gas,
partially regenerating and then completely regenerating

PATENT-ASSIGNEE: CENT TECH IND PAPIERS CARTONS[CTIP], SOC
IND PAPIERS &
CARTON[SIPE], TECH PAPETIERE AVANCEE[TEPAN], TECHN
PAPETIERE AVA[TECHN]

PRIORITY-DATA: 1977FR-0001632 (January 13, 1977) ,
1976FR-0014350 (May 7, 1976)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	MAIN-IPC	PUB-DATE	LANGUAGE
DE 2720087 A	000	N/A	November 24, 1977	N/A
AT 7703250 A	000	N/A	December 15, 1978	N/A
FR 2350410 A	000	N/A	January 6, 1978	N/A
FR 2377462 A	000	N/A	September 15, 1978	N/A
GB 1565579 A	000	N/A	April 23, 1980	N/A
US 4126656 A	000	N/A	November 21, 1978	N/A

INT-CL (IPC): C04B015/14; D01D005/00 ; D01F002/06

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 2720087A

BASIC-ABSTRACT: Viscose (I) fibres are prepd. by
conventionally preparing, a
(I) soln. from cellulosic materials; extruding the soln
through a spinnerette
to thin, continuous fibres; continuously feeding the
freshly extruded fibres
through a gas zone contg. ≥ 1 volatile component which
coagulates the fibre
under selected conditions or by itself. Immediately
contacting the coagulated

fibre with an acidic medium to partially regenerate the fibres, completing regeneration by contacting with ≥ 1 more acidic liq. and taking up the fibres.

Cellulosic materials e.g. wood pulps contg. $< 90\%$ alpha-cellulose may be spun. The morphology of the fibres is homogeneous there are no differences in degree of orientation of the cellulose macromolecules and the fibres have excellent dyeability and water and alkali absorption.

TITLE-TERMS:

VISCOSE FIBRE PREPARATION SPIN COAGULATE VOLATILE GAS
REGENERATE COMPLETE
REGENERATE

DERWENT-CLASS: A11 A32 F01

CPI-CODES: A03-A05A; A11-B15C; A12-S05L; F01-C04; F01-D06;

Multipunch Codes: 010 03- 05- 06- 075 09- 15- 252 253 30&
318 342 371 388 397
398 403 409 415 42- 447 481 483 494 532 533 535 546 551 567
573 575 596 597 600
601 010 03- 05- 06- 075 09- 15- 252 253 30& 318 342 371 388
397 398 403 409 415
42- 447 481 483 494 532 533 535 546 551 567 573 575 596 597
600 601

(51)

Int. Cl. 2:

D 01 F 2/06

(19) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

DEUTSCHES



PATENTAMT

5

DT 27 20 087 A 1

(11)

Offenlegungsschrift 27 20 087

(21)

Aktenzeichen: P 27 20 087.9

(22)

Anmeldetag: 5. 5. 77

(43)

Offenlegungstag: 24. 11. 77

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

7. 5. 76 Frankreich 7614350

13. 1. 77 Frankreich 7701632

(54)

Bezeichnung:

Verfahren zum Herstellen von Viskosefäden und nach dem Verfahren hergestellte Fäden

(71)

Anmelder:

Centre Technique de L'Industrie des Papiers, Cartons et Celluloses, Grenoble; Technique Papetiere Avancee, Ecully (Frankreich)

(72)

Vertreter:

Freischem, I., Dipl.-Ing.; Freischem, W., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 5000 Köln

(73)

Erfinder:

Monzie, Pierre, Grenoble; Chaunis, Serge, Saint-Ismier; Goullioud, Pierre, Ecully; Laine, Patrick, Collonges-au-Mont-D'Or (Frankreich)

DT 27 20 087 A 1

2720087

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Viskosefäden ausgehend von einem Cellulose-Grundstoff, zum Beispiel Holzbrei, insbesondere mit einem Gewichtsgehalt von weniger als 90% an Alpha-Cellulose, dadurch gekennzeichnet, daß in bekannter Weise eine Viskose aus einem Cellulose-Grundstoff hergestellt wird; die Viskose durch eine Spinndüse zu dünnen, endlosen Fäden extrudiert wird; diese frisch extrudierten Fäden kontinuierlich durch eine Gaszone geleitet werden, die zumindest einen flüchtigen Bestandteil enthält, durch den aufgrund seiner Art und unter den gewählten Bedingungen eine Koagulation der Fäden bewirkt wird, die so koagulierten Fäden unmittelbar und progressiv in Kontakt mit einem sauren Medium gebracht werden, derart, daß in bekannter Weise eine Vor-Regeneration der Cellulose dieser Fäden erreicht wird, und diese in endlose Filamente übergeführt werden; diese Filamente anschließend zur vollständigen Regeneration der Cellulose durch mindestens eine weitere saure Flüssigkeit geleitet werden, und abschließend die so gebildeten Filamente aufgenommen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der flüchtige Bestandteil selbst eine koagulierende Wirkung auf die frisch extrudierten Fäden ausübt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der flüchtige Bestandteil Säureeigenschaften hat und mit dem Cellu-

709847/0875

losexanthogenat der frisch extrudierten Fäden unter Bildung einer dritten, die Fäden koagulierenden Substanz reagiert, wobei fortschreitend eine Vorregeneration der Cellulose in den Fäden erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der flüchtige Bestandteil Salzsäure und die dritte Substanz Natriumchlorid ist.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die frisch extrudierten Fäden vor Durchlaufen der den flüchtigen Bestandteil enthaltenden Gaszone ohne Unterbrechung durch eine inertes Gas enthaltende Zone geleitet werden.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskose in einem Reifungsstadium nahe dem Gelierungspunkt extrudiert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verweildauer der frisch extrudierten Fäden im Gasraum etwa 0,1 bis 1 Sekunde beträgt.

8. Verfahren nach Ansprcz 1, dadurch gekennzeichnet, daß Extrusion und Fadenlauf in den Gaszonen und den Bereichen mit saurer Flüssigkeit zumindest zu einem erheblichen Teil in senkrechter Richtung von oben nach unten erfolgen.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Fäden dergestalt mit der sauren Flüssigkeit in Berührung gebracht werden, daß diese Flüssigkeit am Transport und dem Verstrecken der Fäden mitwirkt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die frisch extrudierten Fäden anschließend an ihren Durchlauf durch die einen flüchtigen Bestandteil mit koagulieren-der Wirkung enthaltende Gaszone und vor ihrem Kontakt mit der sauren, eine vollständige Regeneration der Cellulose im Fadeninneren hervorruufenden Flüssigkeit mindestens einer Nachbehandlung unterzogen werden, wie diese normalerweise bei fertigen Viskosefäden Anwendung findet.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Viskosefäden mindestens einer Nachbehandlung unterworfen werden, nachdem sie nicht nur die einen flüchtigen Bestandteil mit koagulierender Wirkung enthaltende Gaszone, sondern auch die saure, eine Vorregeneration der Cellulose in den Fäden hervorruufende Flüssigkeit durchlaufen haben.

12. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11, gekennzeichnet durch eine an sich bekannte Einrichtung zur Vorbereitung der Viskose (27) aus einem Cellulose enthaltenden Brei und eine vertikal angeordnete Extrusions-
spinneinrichtung, in der in vertikaler Richtung von oben nach

unten angeordnet sind: mindestens ein kontinuierlich mit der Viskose füllbares Vorratsgefäß (1);

mindestens eine Spinndüse (4) mit einer Vielzahl von Spinnöffnungen (6), durch die mittels eines auf die Viskose (27) ausgeübten Drucks die Viskose (27) in eine Vielzahl von vertikal verlaufenden, flüssigen Fäden (28) extrudierbar ist;

mindestens eine längliche, vorzugsweise vertikal und senkrecht unter der Spinndüse (4) angeordnete Kolonne (8), in die die Spinndüse (4) hineinliefert und die eine erste, ein inertes Gas aufnehmende und eine zweite, ein Gas mit koagulierender Wirkung aufnehmende Zone enthält;

eine Einrichtung zum Zuleiten des eine koagulierende Wirkung ausübenden gasförmigen Mediums in die Kolonne (7);

eine an sich bekannte Einrichtung zum vollständigen Regenerieren der Cellulose aus dem Cellulosexanthogenat und eine Aufnahmeeinrichtung für die gebildeten Fäden (28).

13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Extrusionsspinneinrichtung lotrecht zur Spinndüse (4) eine die kontinuierliche Zirkulation einer Flüssigkeit (29) von unten nach oben über mindestens einen Teil ihrer Oberfläche aufrechterhaltende Einrichtung aufweist.

14. Vorrichtung nach Anspruch 12 oder 13, gekennzeichnet durch Spinnöffnungen (6) der Spinndüse (4) mit einer größten Querschnittsabmessung im Bereich von 500 bis 1000 Mikrometer.

2720087

-X-
5

15. Viskosefaser in Form von endlosen Filamenten oder Fasern variabler Länge und einem Titer von 1 bis 7 Denier und einer Bruchfestigkeit von 1 bis 2 Gramm pro Denier im trockenen Zustand, dadurch gekennzeichnet, daß bei Betrachtung unter polarisiertem Licht, im Phasenkontrastverfahren, mittels Elektronenbeugung und bei selektivem Anfärben durch Viktoriablau keine Unterschiede zwischen den Randbereichen und dem Zentrum einer Querschnittsfläche nachweisbar sind und daß bei Betrachtung mittels Elektronenbeugung im Orientierungsgrad der Makromoleküle sowohl in Längsrichtung wie auch in Querrichtung keine Abweichung nachweisbar ist.

16. Viskosefaser nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen runden Querschnitt aufweist.

709847/0875

2720087

PATENTANWÄLTE DIPL.-ING. WERNER FREISCHEM
DIPL.-ING. ILSE FREISCHEM

5000 KÖLN 1 HEUMARKT 14 TELEFON: (02 21) 23 58 68

6

Amtliches Aktenzeichen:

Unser Zeichen : C 83 Pa 77/1

Anmelderin

: 1. CENTRE TECHNIQUE DE L'INDUSTRIE
DES PAPIERS, CARTONS ET CELLULOSES

Domaine Universitaire 175 X
F-38042 Grenoble

2. TECHNIQUE PAPETIERE AVANCEE

18, chemin du Pontet Crase
F-69130 Ecully

Erfinder

: 1. Pierre Monzie, Grenoble
Ingenieur

2. Serge Chaunis, Saint-Ismier
Ingenieur

3. Pierre Goullioud, Ecully
Direktor

Titel der Anmeldung

: Verfahren zum Herstellen von
Viskosefäden und nach dem Verfahren
hergestellte Fäden.

709847/0875

2720087

-x-

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Viskosefilamenten durch kontinuierliches Extrusionsspinnen, bei dem die Filamente gegebenenfalls unmittelbar zu Garnen oder zu für die Herstellung von Spinnfasern bestimmte Kabel zusammengefaßt werden können, aber auch für alle anderen Ausführungsformen, wie zum Beispiel Faservliese, oder Flocken usw., als Halbfabrikate oder als Fertigerzeugnisse, geeignet sind.

Die Erfindung betrifft ebenso eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens und die mit diesem Verfahren erhaltenen Produkte.

Die übliche Herstellung von derartigen endlosen Filamenten aus Viskose im industriellen Maßstab ist seit Jahren festgeschrieben im wesentlichen auf das Verspinnen einer Lösung von Natriumcellulosexanthogenat (Xanthat) in verdünnter Natronlauge -diese Lösung wird Viskose genannt - in ein Fällbad mit Schwefelsäure hinein, wo das Xanthat aufgelöst und die Ausgangscellulose regeneriert wird, dabei wird die so umgewandelte Cellulose unlöslich in der koagulierenden Substanz und nimmt die Form von Filamenten an, da sie aus der Lösung in dünnen Strahlen in das Bad eingeführt wird.

Dieses Verfahren benötigt für seine ordnungsgemäße Durchführung als Celluloseausgangsstoff Holzbrei mit einem hohen Gewichtsanteil von etwa 90% oder mehr an Alpha-Cellulose, wobei die in der

709847/087E

Lauge unlöslichen Bestandteile einen Gewichtsanteil von 17% aufweisen.

Ausgehend von diesem Cellulosebasismaterial müssen mehrere Einzelschritte durchgeführt werden, die im einzelnen der Reihenfolge nach die folgenden sind: Das Ausgangsmaterial wird zunächst durch Einwirkung von Natronlauge in Natronzellstoff, auch Alkalicellulose genannt, überführt, darauf werden die überschüssige Lauge und die löslichen Cellulosen aus der Alkalicellulose abgeführt und diese mechanisch zerfasert und zur Reifung gebracht. Anschließend wird die Alkali-Cellulose mit Hilfe von Schwefelkohlenstoff in Xanthat übergeführt und dieses wiederum in verdünnter Lauge aufgelöst, wodurch die reine Viskose selbst erhalten wird. Daran schließen sich sorgfältige Filtrierungen an, Reifung und Entlüftung, wonach der so behandelte Stoff schließlich durch in ein Fällbad eingetauchte Spinnndüsen versponnen wird. Dieses Fällbad besteht im allgemeinen aus einer eingestellten Säure, im allgemeinen Schwefelsäure, einem Natriumsalz, im allgemeinen neutrales Natriumsulfat und einem zusätzlichen Salz, Zinksulfat, das, wie schon oben gesagt, die Lauge neutralisiert, das Xanthat zersetzt, die Cellulose regeneriert und den so gebildeten neuen Polymer zu Fäden koaguliert, die aus dem Bad herausgeführt werden, aufgewickelt werden, gewaschen, getrocknet, sortiert und weiterbehandelt werden.

Diese Folge von Verarbeitungsschritten macht nach dem bekannten Verfahren - wie bereits oben erwähnt - Ausgangsstoffe von

709847/0875

hoher Qualität in Form eines Breis notwendig, der so stark wie möglich mit Alphacellulose angereichert ist, um im Rahmen des Möglichen die Verunreinigung der später hergestellten Substanz oder eine Störung der einzelnen Verfahrensschritte zu vermeiden. Und selbst dann ist man im Bereich der dem Verspinnen vorangehenden Verarbeitungsschritte gezwungen, die Viskosemasse wiederholt zu filtern, um aus dieser Fremdbestandteile und Gele oder andere unlösliche, sich in ihr befindende Partikel zu entfernen.

Es versteht sich von selbst, daß, falls man sich - ohne die Qualität der hergestellten Fäden wesentlich zu verändern - von diesen beiden Bedingungen lösen könnte, nämlich der Notwendigkeit einer möglichst reinen Cellulose, die naturgemäß ein sehr teures Produkt ist und dem Zwang zu wiederholten Filtrationen, die in vieler Hinsicht aufwendige Verarbeitungsschritte darstellen, der Herstellungspreis der Viskose-Fäden (Reyon) und -Spinnfasern (Zellwolle) und aller hieraus ableitbaren Produkte erheblich gesenkt werden könnte, was von großem Interesse wäre.

In der FR-PS 898 802 ist ein Trockenspinnverfahren aus Lösungsmitteln mit einem hohen Siedepunkt bekannt, bei dem ein Spinn-schacht Verwendung findet, der von oben nach unten von einem auf eine erhöhte Temperatur aufgeheizten Luftstrom durchströmt wird, wobei die in der Nähe der Spinn-düse befindliche Zone auf eine Temperatur nahe 600°C erhitzt ist. Einerseits ist dieses Verfahren sehr kostengünstig, da es eine beträchtliche Zufuhr

von Wärmemengen und spezielle Einrichtungen notwendig macht, und andererseits - und dies im Besonderen - haben die erhaltenen Filamente nicht die für die bekannten textilen Anwendungen heute benötigte Qualität, was insbesondere auf die abrupte Koagulation am Ausgang der Spinn Düse zurückzuführen ist.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Viskosefilamenten zu schaffen, deren Eigenschaften im wesentlichen denen der heute produzierten Filamente gleichartig sind, bei dem als Ausgangsmaterial Cellulosebrei relativ unabhängig von dessen Herkunft verwendet werden kann, insbesondere wenn man dies wünscht, ein Cellulosebrei mit geringerem Gehalt an Alpha-Cellulose, Verwendung finden kann und bei dem wiederholte Filtrationen der Viskose vor deren Verspinnung nicht notwendig sind.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß in bekannter Weise eine Viskose aus einem Cellulose-Grundstoff hergestellt wird; die Viskose durch eine Spinn Düse zu dünnen, endlosen Fäden extrudiert wird; diese frisch extrudierten Fäden kontinuierlich durch eine Gaszone geleitet werden, die zumindest einen flüchtigen Bestandteil enthält, durch den aufgrund seiner Art und unter den gewählten Bedingungen eine Koagulation der Fäden bewirkt wird; die so koagulierten Fäden unmittelbar und progressiv in Kontakt mit einem sauren Medium gebracht werden, derart daß in bekannter Weise eine Vor-Regeneration der Cellulose dieser Fäden erreicht

wird, und diese in endlose Filamente übergeführt werden; diese Filamente anschließend zur vollständigen Regeneration der Cellulose durch mindestens eine weitere saure Flüssigkeit geleitet werden, und abschließend die so gebildeten Filamente aufgenommen werden.

Zur Durchführung dieses Verfahrens nach der Erfindung werden die gewöhnlichen Verfahrensschritte für die Vorbereitung der Viskose benutzt, wobei allerdings, wenn von einem Brei mit hohem Alphacellulose-Anteil ausgegangen wird, auf die wiederholten abschließenden Filtrationen verzichtet werden kann und eine einzige summarische Filtration ausreicht, um die echten, unerwünschten Fremdkörper zu entfernen. Man kann jedoch auch, wie aus dem folgenden im einzelnen ersichtlich ist, ausgehen von einem Cellulosebrei mit einem wesentlich unter 90 Gew.% liegenden Alphacelluloseanteil, insbesondere Papierbreien, wie zum Beispiel Brei aus sogenanntem "gebleichtem Kraftzellstoff" oder weiße Sulfitzellstoff-Breie.

Zudem ist festgestellt worden, daß ein wesentlicher Faktor für eine gute Durchführung des Verfahrens gemäß der Erfindung im Reifezustand der Ausgangsviskose liegt.

Zur erfolgreichen Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es notwendig, Viskose zu verwenden, deren Reifezustand so nahe wie möglich am Gelierpunkt liegt, ohne daß jedoch diese

Viskose geliert ist. Der gewünschte Reifezustand kann erhalten werden, indem in an sich bekannter Weise Einfluß genommen wird auf die Zeitdauer und/oder die Temperatur der Reifung und/oder bekannte chemische Reagenzien, wie zum Beispiel Formaldehyd, verwendet werden. Hierdurch und in Kombination mit anderen Merkmalen der Erfindung können Viskosen mit einer sehr erhöhten Viskosität versponnen werden, wie dies mit den bekannten Verfahren nicht möglich war.

Für die Verspinnung der Viskose können flache oder hohle, unversekte Spinn Düsen Verwendung finden, da man anfänglich trocken spinn, das heißt, man extrudiert nicht direkt in ein flüssiges Fällbad, sondern in ein gasförmiges Medium. Dabei wird auf die zu verspinnende Viskose ein geeigneter Druck ausgeübt, um den Extrusionsvorgang hervorzurufen und aufrechtzuerhalten, dieser Druck kann zum Beispiel über ein inertes Gas aufgebracht werden.

Bezüglich des Durchlaufs der frisch extrudierten Fäden durch die zumindest einen flüchtigen Bestandteil enthaltende Gaszone ist festgestellt worden, daß eine Reihe von flüchtigen Reagenzien interessante Ergebnisse liefern. Diese Reagenzien können organischer Natur sein, wie zum Beispiel Methanol, Aceton, die wiederum selbst eine koagulierende Wirkung auf die Viskosefäden ausüben, das heißt, diesen schon eine derartige physikalische Beschaffenheit vermitteln, daß die Filamente sehr stark verstreckt werden können, die Struktur der Fäden jedoch reversibel bleibt.

Diese flüchtigen Bestandteile können auch anorganischer Natur sein.

Die Eigenschaften dieser Reagenzien spielen eine gewisse Rolle, gerade die sauren Reagenzien sind es, die sich als die aktivsten erweisen. Diese sauren Reagenzien leiten schon durch ihr Vorhandensein eine Vor-Regeneration der Cellulose, ausgehend vom Cellulosexanthogenat, ein. Zudem lösen sie bei den verwendeten Arbeitsbedingungen aus dem Natriumsalz des Cellulosexanthogenats das Natriumsalz der verwendeten Säure, also zum Beispiel Natriumchlorid, wenn man Salzsäure verwendet. Dieses Salz übt eine koagulierende Wirkung auf die Viskosefäden aus. Derartige saure Reagenzien sind unter anderem Kohlensäureanhydrid, Ameisensäure, Essigsäure und insbesondere Salzsäure. Ihre vorregenerierende Wirkung läßt sich erhöhen, indem man zum Beispiel den quantitativen Anteil des flüchtigen Säurebestandteils in erheblichem Maße erhöht.

Die Gaszone, durch die die frisch extrudierten Fäden hindurchgeführt werden, enthält vorteilhafterweise eine weitere Gas Mischung, wie zum Beispiel Luft. Sie kann jedoch ebenso gut, neben dem koagulierenden Reagenz, ein einziges inertes Gas enthalten, wie zum Beispiel Stickstoff.

Man kann die frisch extrudierten Viskosefäden unmittelbar in ein Gas austreten lassen, das einen koagulierenden Bestandteil enthält. Vorzugsweise werden jedoch die Fäden zunächst über eine

gewisse Wegstrecke durch eine inerte Gasatmosphäre hindurchgeleitet, wie zum Beispiel durch Luft, bevor sie in die Gaszone eintreten, in der der flüchtige, koagulierende Bestandteil enthalten ist.

In der GB-PS 321 679 ist vorgeschlagen worden, die extrudierten Fäden zu koagulieren mittels einer Gasatmosphäre und einer flüchtigen Säure, zum Beispiel einem Anteil an Salzsäure oder Schwefelsäure. Bei diesem Herstellungsverfahren, bei dem die Wirkung der gasförmigen Säure plötzlich stark ausgeübt wird und abrupt abgebrochen werden muß, führt man gleichzeitig unmittelbar die Phase der Koagulation und der endgültigen Regeneration durch, so daß die erhaltenen Fäden schon ihre endgültige Struktur annehmen und aus diesem Grunde sich nur schwierig verstrecken lassen. Die plötzliche Koagulation und Regeneration der Cellulose ist für die Homogenität der Filamente ungünstig, denn hierdurch wird eine oberflächliche Regeneration begünstigt.

Im Gegensatz zu diesem bekannten Verfahren wird nach der Erfindung kontinuierlich und ohne Unterbrechung zunächst als erster Schritt die Koagulierung durchgeführt, gefolgt von einer Vor-Regeneration als zweitem Schritt und abgeschlossen durch eine endgültige Regeneration. Dadurch wird es möglich, die Fäden einfach zu verstrecken und ihnen hervorragende textile Eigenschaften zu verleihen.

Nach dem Durchlaufen der Gaszone, die den flüchtigen koagulierenden Bestandteil enthält, werden die koagulierten Viskosefäden anschließend mindestens mit einem flüssigen, säurehaltigen Medium in Kontakt gebracht, das die Regeneration der Cellulose aus dem Xanthogenat dieses Polymers bewirkt.

Um diesen letzten Verarbeitungsschritt durchzuführen, bringt man erfindungsgemäß die Viskosefäden, nach deren Austritt aus der den koagulierenden Bestandteil enthaltenden Gaszone zunächst in Kontakt mit einer ersten Flüssigkeit, die auf die Fäden eine Orientierungs und Dehnungs-Wirkung ausübt. Diese Flüssigkeit hat sauren Charakter, den sie vorzugsweise zum Beispiel durch Beimengen von Schwefelsäure erhält, so daß sie auf die Viskose der Fäden eine vorregenerierende Wirkung ausübt. Gleichzeitig kann man, zum Beispiel durch einen Aufwickelvorgang, die Fäden mechanisch verstrecken. Diese mechanische Verstreckung überlagert sich der Verstreckung aufgrund der Schwerkraft, der die Fäden am Ausgang der Spinn Düse unterliegen, wenn man - wie es als vorteilhaft vorgeschlagen wird - das Verspinnen vertikal von oben nach unten durchführt. Anschließend erreicht man die vollständige Regeneration des Xanthat in an sich bekannter Weise mittels einer weiteren sauren Lösung.

Ziel des Koagulationsschrittes ist es, den Viskosefäden eine physikalische Struktur zu geben, wodurch sich diese sehr stark verstrecken lassen, der Zustand der Fäden jedoch reversibel bleibt.

Dieser Schritt besteht darin, daß das Cellulosexanthogenat aus der ursprünglichen Lösung ausgefällt wird, ohne es dabei zu zersetzen. Dadurch lassen sich die koagulierten Fäden stark verstrecken, können aber nicht in der vorliegenden Form verarbeitet werden. Ihr physikalischer Zustand bleibt reversibel.

Der Arbeitsschritt Regeneration besteht im Zersetzen des Xanthats der koagulierten Fäden in Cellulose und CS_2 . Der regenerierte Faden enthält praktisch kein Xanthat mehr und seine Struktur ist definitiv zum Erstarren gebracht.

In der vorangegangenen Beschreibung wurde die "Vor-Regeneration" als ein vorsichtig und sorgfältig ausgeführter, die Regeneration einleitender Arbeitsschritt erläutert, der ausreicht, den Faden so weiterverarbeitbar zu machen, jedoch trotzdem diesem Faden eine erhebliche Verstreckbarkeit läßt.

Dieser Verarbeitungsschritt der Vor-Regeneration, der sich ohne Unterbrechung unmittelbar an die Koagulation anschließt, kann in sehr gezielter und geeigneter Weise den gewünschten Charakteristiken, und hiervon insbesondere dem Verstreckungsgrad, der nach dem Verfahren erhaltenen Fäden aus regenerierter Viskose angepaßt werden. Wählt man, wie oben erwähnt, als flüchtiges, koagulierendes Reagenz eine Säure, so löst diese Säure bereits beim Koagulationsschritt eine Vor-Regeneration aus und man kann, entsprechend dem für die Feinheit der gewünschten Fäden notwendigen Verstreckungsgrad, diese Vor-Regeneration langsam fort-

2720087

-11-

17

schreitend durch Kontakt mit einem ersten sauren flüssigen Reagenz durchführen oder sie wesentlich rascher durchführen, indem in geeigneter Weise der Anteil der Säure in der Gaszone erhöht wird.

Der vorregenerierte Faden enthält noch einen variierenden, jedoch relativ erheblichen Anteil an Xanthat, die physikalische Struktur dieser Filamente ist jedoch irreversibel geworden.

Mit der vollständigen Regeneration wird in an sich bekannter Weise die Zersetzung des restlichen Xanthats in den vorregenerierten Fäden erreicht. Diese vollständige Regeneration wird in Abhängigkeit von dem chemischen Zustand der Filamente am Ausgang der Einrichtung zur Vor-Regeneration durchgeführt.

Verfährt man gemäß der Lehre der Erfindung, so macht man die überraschende Feststellung, daß man, unter sonst gleichen Bedingungen, die Filamente durch Spinn Düsen mit wesentlich größerem Bohrungsdurchmesser als dem bisher verwendeten, erspinnen kann, zum Beispiel Spinnöffnungen von einem Durchmesser - oder einer größten Querschnittsabmessung - von 500 bis 1000 Mikrometer anstelle von 60 bis 100 Mikrometer, also fünf bis fünfzehnmal größer. Man kann auf diese Art und Weise bei praktisch gleichen Ergebnissen bezüglich der Feinheit der hergestellten Filamente, die im Bereich von 1 bis 7 Denier liegt, und für Bruchfestigkeiten im trockenen Zustand von derselben Größenordnung für diese Filamente im Bereich von 1 bis 2,5 Gramm/Denier im Vergleich mit den

109847/0875

handelsüblichen Filamenten aus Viskosefayon, Natriumlösungen des Cellulosexanthogenats verwenden, die lediglich einer summarischen Filterung unterzogen wurden, wodurch in einem sehr großen Ausmaß die ausgesprochen einschneidenden und sehr kostspieligen Nachteile der wiederholten Filterprozesse, die bislang in der Viskoseindustrie als unvermeidbar angesehen wurden, vermieden werden.

Genaugenommen ermöglicht in der praktischen Durchführung also der Wegfall der einschränkenden Bedingungen bei der Filtration, erreicht durch die großen Durchmesser der Bohrungen der Spinddüsen, daß die heute übliche Schwelle für die Qualität des Ausgangs-Cellulosebreis gesenkt werden kann und Breie mit geringerem Anteil an Alphacellulose verwendet werden können als zuvor, insbesondere die als "Papierbrei" bezeichneten Ausgangsbreie.

Die mit Hilfe des Verfahrens nach der Lehre der Erfindung erhaltenen Viskosefilamente zeichnen sich im mikroskopischen und molekularen Maßstab durch eine andere Struktur aus als diejenigen Filamente der gleichen Art, die auf konventionellen Herstellungswegen erhalten worden sind. Sie zeichnen sich weiterhin durch ein Verhalten gegenüber bestimmten Reagenzien aus, das sich von dem der bekannten Fäden unterscheidet.

Eine detaillierte Beschreibung der nach der Lehre der Erfindung hergestellten Fäden wird durch eine Anzahl von Untersuchungsverfahren möglich, durch die sich die Fäden von allen bekannten Fäden unterscheiden lassen. Diese neuen Filamente entsprechen allen im folgenden aufgeführten Spezifikationen:

1. Im morphologischen Aufbau der Fäden läßt sich zwischen dem Zentrum und den Randbereichen eines Fadenquerschnitts kein Unterschied nachweisen, und zwar weder unter polarisiertem Licht, noch im Phasenkontrastverfahren, noch im Elektronenrastermikroskop und auch nicht durch Anfärbung der Querschnitte mit Viktorialblau (Einschlüsse im Met^hacrylat); das Material der neuen Fäden erscheint demnach besonders homogen.
2. Im Orientierungsgrad der Makromoleküle aus Cellulose konnten keine Unterschiede bei einer Untersuchung mit Elektronenbeugung nachgewiesen werden, und zwar sowohl für in Längsrichtung, wie auch für in Transversalrichtung der Fäden durchgeführte Schnitte; dieser Orientierungsgrad ist dem gesamten Filament eigen und dies steht im Gegensatz zu den bekannten Fäden, die mehr oder weniger, gegebenenfalls auch sehr stark in der gesamten Faser orientiert sein können.
3. Bei der Untersuchung des Verhaltens gegenüber Anfärben mittels eines "Diphenylblau brillant FF Ciba" Farbstoffs zeigen die neuen Fäden, daß sich die Anfärbung zunächst im ersten

Schritt auf die peripheren Randbereiche der Filamente beschränkt und danach, im zweiten Schritt, auch die zentralen Bereiche erreicht, um so der gesamten Faser eine sehr intensive Anfärbung zu verleihen.

4. Schließlich zeigen die neuen Fäden hervorragende Eigenschaften hinsichtlich ihrer Quellbarkeit in Wasser und in einer Lauge, wobei sich der Quellgrad der zentralen Bereiche von dem Quellgrad der Randbereiche unterscheidet.

Die neuen Filamente können in derselben Ausführungsform hergestellt werden wie die bekannten Viskosefäden, nämlich als Endlosfäden, auch als Reyon bezeichnet, Spinnfasern, Zellwolle genannt, Spinnkabel, Spinnbänder, Garne, Zwirne, Füllhaar, Flocken, Faservlies (nonwovens), usw..

Die so hergestellten Fäden können anschließend den herkömmlichen Bearbeitungen zur Weiterverarbeitung des Reyons und der Zellwolle unterworfen werden, insbesondere mechanischen Behandlungsschritten, mit denen im wesentlichen das Erscheinungsbild dieser Filamente geändert wird, also zum Beispiel durch Schneiden der Kabel zu losen Spinnfasern, durch Aufspulen auf Spulenträger, Kettbäume, Cones oder andere geeignete Träger, Lagern ohne festen Träger durch Ablegen in beweglichen Behältern (im Spinntopf in Form von Spinnkuchen oder als Spulstrang) usw.

2720087

-15-

24

Man hat zudem festgestellt, daß es überraschenderweise nicht nötig ist, die Gesamtheit aller die Regeneration der Cellulose aus dem Xanthat der zunächst hergestellten Fäden vollendenden Verfahrensschritte durchzuführen, bevor die verschiedenen, insbesondere mechanischen und oben angesprochenen Nachbearbeitungsschritte durchgeführt werden können. Diese Verarbeitungsschritte werden im folgenden mit dem Begriff Nachbehandlung zusammengefaßt, ihnen werden normalerweise die fertiggestellten Viskosefäden unterworfen. Man hat nun herausgefunden, daß die aufgrund des erfindungsgemäßen Verfahrens erhaltenen Viskosefäden der Nachbehandlung zu dem Zeitpunkt unterworfen werden können, in dem sie aus der den flüchtigen Bestandteil mit koagulierender Wirkung und vorzugsweise sauren Eigenschaften enthaltenden Gaszone heraustreten, sowie spätestens im Verfahrensschritt der Vorregeneration. In diesen Zeitpunkten des Herstellungsablaufs sind die Fäden ausreichend individualisiert, konsistent, resistent und nichtklebend, so daß sie nach den Verarbeitungsschritten der herkömmlichen Nachbehandlung verarbeitet werden können, so, wie diese einzelnen Schritte normalerweise für die fertiggestellten Fäden Anwendung finden. Diese Beobachtung ist deshalb wichtig, weil es hierdurch unter anderem ermöglicht wird, daß unmittelbar nach den ersten Extrusionsschritten das Erscheinungsbild der erhaltenen Fäden verändert werden kann und diese Fäden schon von diesem Augenblick an unter bisher nicht bekannten Bedingungen nachbehandelt werden können, wodurch sich eine wesentlich größere Einfachheit und sehr viel größere Effektivität der Gesamtanordnung ergibt. Wenn zum Beispiel im Produktionsstadium

709847/0875

des Fadendurchlaufs durch das eine koagulierende Wirkung ausübende Gas oder auch gegebenenfalls im Bad für die Pre-Regeneration in an sich bekannter Weise das Bündel der frisch ersponnenen Fäden geschnitten wird, so erhält man ein loses Fasermaterial, und es wird dadurch möglich, die vollständige Regeneration an diesem Material durchzuführen mittels der bekannten Verfahren des Tauchens, Waschens, Entschwefelns, Spülens, Trocknens usw., und dies unter wesentlich wirksameren Bedingungen als bisher. Dies ist insbesondere durch die Tatsache begründet, daß das neue Fasermaterial im angesprochenen Produktionsmoment vereinzelt und verteilt ist und so wesentlich intensiver und schneller dem Einfluß der nachbehandelnden Wirkstoffe, also einem Bad mit eingestellter Säure, der wässrigen Umgebung und der Luft, unterworfen werden. Dies war zuvor nicht der Fall, da das nach den bekannten Verfahren hergestellte Material mehr oder weniger kompakt ist.

Aus der US-PS 2 284 028 ist es bereits bekannt, Viskosefäden vor der vollständigen Regeneration der Cellulose zu erhalten, die der direkten Nachbehandlung zugänglich werden, zum Beispiel Zerschneiden zu Spinnfasern, Aufspulen, Kräuseln oder Bouclieren der Fäden. Das Verfahren, mit dem diese Ergebnisse erhalten werden, arbeitet jedoch mit Trockenverspinnung oberhalb einer Temperatur von 100° C und in einer gasförmigen Umgebung, durch die eine gründliche Trocknung der extrudierten Fäden erreicht werden soll. Es handelt sich daher um gänzlich andere Bedingun-

gen als bei dem Verfahren gemäß der Erfindung, wo bei Zimmertemperatur oder zumindest in der Nähe der Zimmertemperatur gearbeitet wird, ohne irgendeinen Versuch, einen Trocknungseffekt zu erreichen, und wo stattdessen in Anwesenheit eines flüchtigen Reagenz mit einem koagulierenden Effekt gearbeitet wird. Da zudem ein derartiges Reagenz saure Eigenschaften hat, ist die an den frisch extrudierten Viskosefäden hervorgerufene Koagulation begleitet - wie schon angesprochen - von der Einleitung der Vor-Regeneration der Cellulose, wodurch die Verfahrensschritte der Nachbehandlung vereinfacht werden und die abschließenden Behandlungsschritte der Regeneration vereinfacht oder abgekürzt werden.

Die Wahl des Ortes innerhalb des Verfahrensablaufs, an dem die Nachbehandlung an den noch nicht vollständig regenerierten Viskosefäden vorgenommen wird: anschließend an den Austritt des Gespinnstes aus der Gaszone oder spätestens und auch vorteilhafterweise anschließend an den Austritt des Gespinnstes aus dem flüssigen Bad für die Vor-Regeneration, hängt von sehr verschiedenen Faktoren ab, von denen insbesondere die Natur und der Anteil des koagulierenden Reagenz in der Gaszone eine Rolle spielen, sowie die Spinnengeschwindigkeit und der Spinndruck, die Temperatur und der Reifezustand der zu extrudierenden Viskose, die Temperatur der Gaszone und gegebenenfalls die der sauren Flüssigkeit und schließlich die Art und Weise, in der die frisch ersponnenen Fäden nachbehandelt werden. Es ist daher nicht möglich,

diese Parameter von vornherein festzulegen, denn sie sind derart zahlreich und variabel. Jedoch kann jeder Fachmann mit Hilfe der angegebenen Daten für das Verfahren einfach herausfinden, wo der Verfahrensschritt der Nachbehandlung der Fäden, deren Regeneration noch nicht abgeschlossen ist, anzusetzen ist. Dem Fachmann wird es dabei im allgemeinen genügen, insbesondere die Resistenz, die Konsistenz und das Fehlen von Klebkraft zwischen den Fasern in Betracht zu ziehen.

Wie bereits oben schon angesprochen, zeigen die nach dem Herstellungsschritt des Durchlaufens einer koagulierenden Gaszone und gegebenenfalls eines Flüssigkeitsbades für die Vor-Regeneration erhaltenen Fäden eine gute Vereinzelung, Konsistenz und eine ausreichende Resistenz, um in zufriedenstellender und erfolgreicher Weise nachbehandelt werden zu können. Ebenfalls ist festgestellt worden, daß diese Fäden von diesem Verfahrensschritt ab eine im wesentlichen runde Querschnittsfläche aufweisen und diese auch im Laufe des Verfahrensschritts der letzten Nachbehandlung und bis zu dem Verfahrensschritt behalten, bei dem die abschließende Regeneration der Cellulose durchgeführt wird. Dagegen ist bei den fertigen, heute im Handel befindlichen Fäden bekannt, daß diese eine gezackte Querschnittsfläche aufweisen und bis heute allein die aus der Schmelze ersponnenen, synthetischen Fäden dafür bekannt waren, daß ihnen ein runder Querschnitt eigen ist.

Weiterhin ist beobachtet worden, daß die nach dem Durchgang durch die Gaszone erhaltenen Fäden ebenfalls die Eigenschaft aufweisen, eine gewisse Plastizität bei Normalbedingungen zu besitzen, das heißt, sie lassen sich permanent deformieren unter dem Einfluß gewisser mechanischer Kräfte.

Aufgrund dieser speziellen Eigenschaft sind die Fäden dehnbar und verformbar oder anders ausgedrückt, sind sie anpaßbar an sich ändernde Kräfte. Dies ist ganz offensichtlich ein Vorteil, denn gemäß der Erfindung sollen die Fäden in einem wählbaren Zustand während ihrer Herstellung den Schritten der Nachbehandlung unterworfen werden können. Die den Fäden mitgegebenen Verformungen, wie zum Beispiel Flachdrücken, Einschnüren, Schneiden, Kräuseln usw. werden während der abschließenden Behandlungsschritte, also insbesondere der Regeneration erhalten und bleiben daher Eigenschaften des Endproduktes.

Unter den möglichen Nachbehandlungsschritten, denen die noch nicht vollständig regenerierten Viskosefäden unterworfen werden können, soll im einzelnen - und dies wurde bereits angesprochen - das Zerschneiden eines Fadenbündels zu losem Fasermateriel erwähnt werden. Dieses Material kann daraufhin verschiedenen Bearbeitungen unterworfen werden, wie zum Beispiel Kräuslung, Sortieren, Anfärben, Waschen, Trocknen, Wiederausrichten zu Faserbündeln usw.. Nach den bekannten, zur vollständigen Regeneration der Cellulose führenden Verarbeitungsschritten, erhält man

so Fasern vom Typ Baumwolle, Wolle, Papierfasern, Flocken, Faserservliese und weiterhin Fasern für Polsterzwecke, als Futtermaterial, zu Isolations- oder Filterzwecken usw.

Als weitere einzelne Bearbeitungsschritte für die Nachbehandlung soll noch das Aufspulen, Aufwickeln, Abhaspeln, die Lagerung usw. erwähnt werden.

Die Erzeugnisse finden besonders dort Anwendungsbereiche, wo man faserige Materialien benötigt, und zwar in reiner Form oder als Mischung mit anderen Fasern, insbesondere für die Herstellung von Textilien, Artikeln für den Hausbereich, für die Möbelherstellung oder die Industrie, im Bereich der Papierfabrikation, für die Herstellung von Artikeln auf Nonwoven-Basis, für die Produktion von Mischmaterialien, und hierbei insbesondere zusammen mit Harzen oder verschiedenartigen Kunststoffmaterialien.

Die Vorrichtung zur Durchführung des beschriebenen Verfahrens besteht im wesentlichen aus einer an sich bekannten Einrichtung zur Vorbereitung der Viskose aus einem Cellulose enthaltenden Brei und einer vertikal angeordneten Extrusionsspinneinrichtung, in der in vertikaler Richtung von oben nach unten angeordnet sind: mindestens ein kontinuierlich mit der Viskose füllbares Vorratsgefäß; mindestens eine Spinndüse mit einer Vielzahl von Spinnöffnungen, durch die mittels eines auf die Viskose ausgeübten Drucks die Viskose in eine Vielzahl von vertikal verlaufenden, flüssigen Fäden extrudierbar ist; mindestens eine

längliche, vorzugsweise vertikal und senkrecht unter der Spinn-
düse angeordnete Kolonne, in die die Spinn-
düse hineinliefert
und die eine erste, ein inertes Gas aufnehmende und eine zweite,
ein Gas mit koagulierender Wirkung aufnehmende Zone enthält;
eine Einrichtung zum Zuleiten des eine koagulierende Wirkung
ausübenden gasförmigen Mediums in die Kolonne; eine an sich be-
kannte Einrichtung zum vollständigen Regenerieren der Cellulose
aus dem Cellulosexanthogenat und eine Aufnahmeeinrichtung für
die gebildeten Fäden. Vorteilhafterweise wird zudem vorgeschla-
gen, daß die Extrusionsspinnvorrichtung lotrecht zur Spinn-
düse
eine die kontinuierliche Zirkulation einer Flüssigkeit von
unten nach oben über mindestens einen Teil ihrer Oberfläche
aufrechterhaltende Einrichtung aufweist.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in der Zeichnung darge-
stellt und werden im folgenden näher beschrieben. Hieran werden
die Art und Weise, wie die Erfindung zu realisieren ist und
die sich aus ihr ergebenden Vorteile klarer ersichtlich. Es
zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer Extrusions-
Spinnvorrichtung nach der Erfindung,

Fig. 2 einen Schnitt durch eine Spinn-
düse,

Fig. 3 eine schematische Darstellung eines zweiten Aus-
führungsbeispiels für die Aufnahmeeinrichtung der koagulierten,
vorregenerierten Fäden,

Fig. 4 eine Darstellung entsprechend Fig. 3 für ein weiteres Ausführungsbeispiel.

Für die einzelnen Vorrichtungen und Verfahrensschritte zur Herstellung der Viskose aus Cellulosebrei wird weder eine Beschreibung noch eine Figur beigefügt, da diese Schritte bekannt sind.

In Fig. 1 dagegen sind die einzelnen Vorrichtungsteile vor der Spinndüse 4 für die Viskose und bis unmittelbar zu dieser hin dargestellt. Diese Anordnung umfaßt im wesentlichen zunächst ein zylindrisches Vorratsgefäß 1, das kontinuierlich mit Viskose beschickt wird. Diese Viskose wird mittels komprimierten Stickstoffs, der am freien Ende eines mit einem Manometer 3 ausgerüsteten Zuführrohrs 2 eingespeist wird, durch die Öffnungen der Spinndüse 4 extrudiert, die an der kleinen Basisfläche des kegelstumpfförmigen Bodens 1a des Vorratsgefäßes 1 angesetzt ist. Diese Spinndüse 4 (siehe Fig. 2) besteht vorteilhafterweise aus Glas, kann jedoch auch aus rostfreiem Stahl oder jedem anderen geeigneten Metall oder auch aus Kunststoff hergestellt sein. Sie weist einen Zylinderansatz 5 auf, der mit einer Kapillare 6 von 600 Mikrometer Durchmesser verbunden ist. In dem in Fig. 2 gezeigten Ausführungsbeispiel ist die Spinndüse 4 in den Boden des Vorratsgefäßes 1 mittels ihres Gewindes 39 eingeschraubt.

An dem kegelstumpfförmigen Boden 1a des Vorratsgefäßes 1 ist koaxial eine zylindrische Kolonne 7 angeordnet mit einem Innen-

2720087

-25-

25

durchmesser von 7,5 cm und einer Länge von 125 cm.

In einem Abstand von ungefähr 25 cm vom oberen Ende der Kolonne 7 sind an zwei gegenüberliegenden Punkten Einlaßöffnungen 8a und 8b für den Einlaß eines Gasgemisches vorhanden. Dieses Gasgemisch kommt aus einer Mischkammer 11 und wird über einen Homogenisierer 9 und eine Zuleitung 10 zugeführt. In die Mischkammer 11 wird einerseits durch die Zuleitung 12 Druckluft und an einer anderen Stelle durch die Zuleitung 13 Salzsäure in Gasform eingeleitet. Zur Verbesserung der durchmischung sind Verteilerorgane 14,15 aus Sinterglas vorgesehen.

Die Basis 38 der Kolonne 7 befindet sich unmittelbar über einem Trichter aus zwei konzentrischen Teilen 16,17, die zu einer gemeinsamen Tülle 18 spitz zulaufen und coaxial zur Kolonne 7 ausgerichtet sind. Die Tülle 18 geht über und endet in einer Verengung 19, die in eine Wanne 20 mit Deckel 21 und geneigtem Boden 22 hineinragt. Am tiefsten Punkt dieses geneigten Bodens 22 ist eine mit einer Pumpe 24 verbundene Rohrleitung 23 angesetzt, die zusammen mit einem weiteren Rohr 25, die im unteren Bereich der Wanne 20 enthaltene Flüssigkeit 29 in den zwischen den beiden Richterteilen 16,17 befindlichen, kegelstumpfförmigen Ringraum hineinfördert. Durch eine geeignete Regelung des Zuflusses befindet sich ein gewisser Teil dieser wiederzugeführten Flüssigkeit ständig zwischen den beiden kegelstumpfförmigen Trichterteilen 16, 17, tritt von da aus durch die Durchlässe

709847/0875

26, die in einer gewissen horizontalen Höhe in der Wand vorge-
sehen sind, und breitet sich in dünner Schicht auf der inneren,
kegelstumpfförmigen Fläche des Richterteils 17 aus und füllt so
die Verengung 19.

Unterhalb der Gesamtheit aus Vorratsgefäß 1, Kolonne 7, Trichter-
teilen 16 und 17, Tülle 18 und Verengung 19 ist in der Wanne
20 ein Aufspulzylinder 30 angeordnet, der sich um eine horizon-
tale Achse dreht und mittels nicht dargestellter, bekannter Steu-
ervorrichtungen in eine schwache, hin- und hergehende Bewe-
gung in Axialrichtung verschiebbar ist. Dieser Zylinder 30 ist
so angeordnet, daß eine Tangentialebene an seine Mantelfläche
durch die Achse der Trichterteile 16 und 17, sowie der Tülle 18
hindurchgeht, so daß der aus der Verengung 19 vertikal abgegebe-
ne Faden 28 sich tangential zu Spiralwindungen auf den Aufspul-
zylinder 30 auflegt. Der Aufspulzylinder 30 ist von der Flüssig-
keit 29 benetzt, die selbst weiter in den Boden 22 der Wanne 20
tropft, von wo sie mittels der Pumpe 24 angesaugt wird, um so
wiederum den beiden Trichterteilen 16, 17 zugeführt zu werden,
von dort der Tülle 18 und der Verengung 19 unter den oben er-
läuterten Bedingungen zugeleitet wird. Andersherum ausgedrückt
befindet sich also die Flüssigkeit 29 in einem geschlossenen
Kreislauf durch diese Teile.

Während dieses Kreislaufs wird der Gehalt der Flüssigkeit an
Reagenzien kontrolliert und mittels bekannter, hier nicht be-

schriebener und auch nicht dargestellter Vorrichtungen ständig eingestellt.

Nach der Durchführung bekannter, hier nicht dargestellter und auch nicht beschriebener Verfahrensschritte werden die Fäden 28 anschließend der abschließenden Behandlung in Schwefelsäure unterworfen, wobei die Bedingungen so eingestellt sind, daß die vollständige Regeneration des in der oben erwähnten Vorregenerierung noch nicht vollständig umgewandelten Xanthats zur Cellulose erreicht wird. Daran schließen sich andere Schritte, wie zum Beispiel Waschen, Entschwefeln und so weiter an, wie gewohnt und bekannt.

In einem zweiten, in Fig. 3 gezeigten Ausführungsbeispiel fällt der aus der Verengung 19 herausgeführte Faden 28 auf eine gewölbte Fläche 31, zum Beispiel aus Metallblech, die den Fadenlaufwinkel umlenkt, so daß der Faden anschließend auf ein endloses Band 32 fällt. Dieses Band 32 wird kontinuierlich angetrieben durch einen Satz Rollen 33, 34, 35, von denen mindestens eine angetrieben ist. Am Umlenkende 36 des Bandes wird der Faden 28 mittels bekannter, üblicher Vorrichtungen abgenommen.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel in Fig. 4 fällt der aus der Basis 38 der Kolonne 7 heraustretende Faden direkt auf eine gewölbte Fläche 33 und von dort auf das endlose Band 32, von wo

er mittels einer Abzugsvorrichtung 37, wie zum Beispiel einer motorisch angetriebenen Rolle, abgenommen wird.

Diese beiden zuletzt beschriebenen Ausführungsbeispiele ermöglichen es, die bekannten Verfahrensschritte der abschließenden Behandlung, also der Regeneration, Entschwefelung, des Waschens usw. kontinuierlich in den Verfahrensablauf einzubeziehen.

Im weiteren wird beschrieben, wie diese Vorrichtung zur Herstellung von endlosen Viskosefilamenten eingesetzt werden kann.

Zunächst wird, um ein Beispiel zu nehmen, eine Verfahrensweise für die Präparation der Viskose angegeben, die ausgehend von einem bisulfitischen Holzbrei hergestellt ist, der sich gut für die Verarbeitung zu regenerierten Cellulosefilamenten eignet.

Der Brei weist die folgenden Eigenschaften auf:

Polymerisationsgrad (DP), also die Grundviskosität in Lösung, bestimmt nach der Formel von JAYME beträgt	735
der Gehalt an Alphacellulose ist	90,3 %
der Index nach Mahood (entspr. der Norm AFNOR-T-12.003) beträgt	12 %
und der Grad der Weißheit, also der mit MgO auf 100% korrigierte, in einem Photometer Elrepho gemessene Reflexionskoeffizient beträgt	92.

Bezogen auf eine Quantität dieses Breis, die 400 g Alphacellulose im trockenen Zustand entspricht, werden unter den nachgenannten Bedingungen die für die Präparation der iskoose bekannten Behandlungen durchgeführt:

Alkalicellulose:

zunächst wird der Ausgangsstoff zu einem Brei eingeweicht,

mittels einer Base, deren Anteil in der Lösung 18%, das sind 215 g/l beträgt,

das Volumen der alkalischen Lösung ist

4000 cm³,

die Temperatur beträgt

45°C

bei einer Gesamtdauer von

2 Stunden.

Darauf folgt ein Auspressen mit einem

Auspreßgrad von

3

bei Zimmertemperatur.

Dann folgt das Zerfasern in einer Knetvorrichtung (Malaxeur) vom Typ Kustner DRM

bei Zimmertemperatur und einer Dauer von

20 Minuten

und anschließend eine Vorreifung bei

34°C

von 10stündiger Dauer und abschließend eine

Trockenschwefelung bei

26-29°C,

einer Dauer von

2 Stunden

und einem Schwefelkohlenstoffanteil (Gewichtsanteil

von CS₂ bezüglich des Gewichts der Cellulose) von 31%.

Die so erhaltene Alkalicellulose hat einen
Celluloseanteil von 36,5 %
und einen Gesamtanteil an Natronlauge von 14,8%.
Die Viskose wird aufgelöst bei einer Temperatur
von 10° C
innerhalb von 4 Stunden,
die Ausgangsviskose hat einen Gehalt an
Natronlauge von 7,6%
und einen Cellulosegehalt von 8%.
Die Nachreifung erfolgt bei 20°C
und einer Dauer von 18 Stunden.

Zur Kontrolle des Filtergrades erfolgt die Filtration durch ein
Nylon- und Lintergewebe bei 2 bar Stickstoffdruck, zum Spinnen
erfolgt die Filtration durch ein Nylongewebe. Es erfolgt eine
sorgfältige Entlüftung.

Die zum Verspinnen fertige Viskose weist die folgenden Eigen-
schaften auf:

Ihre Viskosität in Poise bei 20° beträgt $\eta_0 = 80$,
wobei η_0 die Viskosität zur Zeit Null, d.h. vor
der Reifung ist;
die Viskosität η_8 , d.h., die Viskosität nach 8 Tagen
Reifung bei 20°C beträgt 180,
der Gesamtgewichtsgehalt an Schwefel, bestimmt mit
der Verbrennungstechnik nach Schöniger ist 3,4%
und die Gammazahl des nach der spektrophotometrischen

Methode nach Treiber und Elmgren bestimmten Xanthogensauren

Schwefels beträgt

51.

Bei der Filtrierfähigkeit beträgt der Filtrationsindex, und zwar sei T_1 , die notwendige Zeit, um ein bestimmtes ausgefiltertes Gewicht P_1 aus der filtrierte Viskose zu erhalten und P_2 , das Gewicht der in der Zeit $4 \times T_1$ filtrierte Viskose, so beträgt der Filtrationsindex $100 \times \frac{P_2}{4P_1}$ 92.

Extrusion der Viskose, Koagulation und Preregeneration:

Die in dem Vorratsgefäß 1 untergebrachte Viskose 27 befindet sich bei Zimmertemperatur unter Einwirkung von komprimiertem Stickstoff, wodurch sie mit einer Geschwindigkeit von 1 bis 4 cm/sec. durch eine Kapillare 6 der Spindüse 4 zum Ausgangsfaden 28 extrudiert wird. Dieser Faden 28 läuft durch die Kolonne 7 hindurch zunächst durch eine Strecke von 25 cm durch Luft, anschließend durch eine Strecke von 100 cm durch eine zweite Gaszone mit einer Luft/Salzsäureatmosphäre mit einem Zufluß von 0,5 bis 1 g/Stunde an HCl und einer Verweilzeit des Fadens 28 in der Kolonne 7 von 1/10 bis zu 1 Sekunde. Der gebildete Faden wird auf diesem Weg einer Verstreckung beim Erspinnen durch zwei verschiedene Effekte unterworfen, und zwar durch die Schwerkraft beim Austreten und auf mechanischem Wege durch die Abzugsvorrichtung. Aufgrund der Wirkung der sauren Gasatmosphäre koagulierte der Faden und erhält die Konsistenz eines Gels.

709847/0875

Die saure Flüssigkeit 29, die in geschlossenem Kreislauf unterhalb der Spinnvorrichtung umläuft, bewirkt die Vorregeneration der Cellulose des Fadens 28, während dieser die Verengung 19 durchläuft, in der er eingefangen und axial gezogen wird und in ein Viskosefilament 28 aus Viskose im status nascendi überführt wird.

Die saure Flüssigkeit weist folgende Zusammensetzung auf, wobei die Angabe jeweils in Gramm pro Liter erfolgen:

Schwefelsäure	40
neutrales Natriumsulfat	60
Zinksulfat	1
Wasser	qsp 1 Liter.

Abschließende Regeneration:

Die so erzeugten Filamente 28 durchlaufen anschließend verschiedene Behandlungsschritte, durch welche insbesondere die vollständige Regeneration der Cellulose und ihr definitives Aussehen festgelegt wird. Diese verschiedenen Behandlungsschritte mit denen ihnen eigenen Gegebenheiten sind die folgenden:

Eintauchen in ein Schwefelsäurebad mit 60 Gramm pro Liter bei 50 bis 60° C für 10 Minuten;

Waschen in weichem Wasser bei Zimmertemperatur für 5 Minuten

mit wachsenden pH-Werten von 4,5, nach 6,5 bis etwa 8;
Entschwefelung in einem Bad mit 2 Gramm/Liter Na_2CO_3 und
10 Gramm/Liter Na_2SO_3 bei 90 bis 95°C für 5 Minuten;
Waschen in weichem Wasser bei Zimmertemperatur, anfangs mit
einem pH-Wert von 9,5, daraufhin ein pH bis 8 oder 7, und
schließlich das Trocknen in einem Heißlufttrockenofen bei 105°C
in einem Zeitraum von 5 bis 8 Stunden.

Eigenschaften der Filamente:

In der nachstehend wiedergegebenen Tabelle sind die Eigenschaften der erhaltenen Viskosefilamente zusammengefaßt für 4 verschiedene, unter verschiedenen Bedingungen durchgeführte, als Beispiele wiedergegebene Versuchsreihen, und zwar unter Variation der als Ausgangsmaterialien benutzten Cellulosebreie und demzufolge der Eigenschaften der verschiedenen Viskose-Typen, der Bedingungen beim Verspinnen und der Zufuhrtrate von Salzsäure in die Gaszone. Zum Vergleich sind in der letzten Zeile dieser Tabelle die entsprechenden Zahlen für Viskosereyon nach den bekannten, industriellen Herstellungsmethoden aufgeführt.

Aus diesen verschiedenen Versuchsreihen wird klar, daß trotz der beträchtlichen Vorteile durch das erfindungsgemäße Verfahren, und zwar Vorteilen in der Vorbereitung der Viskose für das Verspinnen, wobei die Qualität des Cellulosebreis bis herunter zu den Qualitäten von Papierbreien reichen kann und eine einzige, summarische Filtrierung der Viskose vor dem Verspinnen nötig ist;

sowie in der Weise des Verspinnens dieser Viskosen, und zwar durch Einsatz von Spinddüsen mit großem Durchmesser, diese Vorteile keineswegs von einer Verschlechterung der Qualität der Filamente begleitet sind. Es ist dagegen sogar möglich, heute Filamente mit spezifischen Bruchfestigkeiten im trockenen Zustand zu erhalten, die sehr hoch liegen - siehe die Beispiele 2 bis 4- und wie alle Beispiele zeigen- mit wesentlich geringerer Bruchdehnung als die bekannten Viskosefilamente. Abschließend soll noch angeführt werden, daß diese Filamente quellbar im Wasser sind und gute Eigenschaften für das Anfärben aufweisen.

Tabelle der Eigenschaften der Viskosefilamente in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Cellulose-
breis und der Spinnbedingungen

Bei- Cellu- spiel lose- brei				Eigenschaften der Cellulose			Spinnbedingungen			Eigenschaften der erhaltenen Filamente			
Nr.	NaOH Gew. %	Cellu- lose Gew. %	Visko- sität poise	DP	Stick- stoff- druck bar	Zuga- be von HCl in der Gas- zone g/Liter	Aufwickel- geschwin- digkeit m/min	mittle- rer Durch- messer µm	Titer den	Bruch- last g/den trocken	Einheits- bruchlast g/den	Bruch- dehnung %	
1	Reyon 5,6	9,00	140	320	3,40	1,0	400	20,2	5,60	7,95	1,41	6,3	
2	Reyon 7,5	8,1	195	380	3,25	1,5	345	20,0	4,25	9,70	2,28	8,4	
3	Papier- brei A 7,5	8,8	480	310	4	1,5	380	21,15	5,1	9,48	1,84	11,95	
4	Papier- brei B 7,6	8,1	210	310	3	0,6	480	15,5	2,5	6,1	2,44	4,73	
Ver- In- gleich du- strie- garn 5,6													
		8,0	70	300	3	0,6	480	11,0	2,56	4,26	1,66	13,6	

Papierbrei A vom Typ: gebleichter Kraftpapierbrei
Papierbrei B vom Typ: bisulfitischer, weißer Brei
DP mittlerer Polymerisationsgrad

2720087

709847/0875

Beispiel 5: Das Herstellungsverfahren erfolgt wie in dem in der Tabelle wiedergegebenen Beispiel 3. Am Austritt aus der Caszone nimmt man in einem Zwischenbehälter die frisch extrudierten, gut individualisierten, von aller Klebekraft zwischen den Fäden befreiten, und im Normalzustand verarbeitbaren Fäden auf, deren Bruchfestigkeit ungefähr 5 Gramm für ein Filament von ungefähr 60 Mikron Durchmesser beträgt. Der Querschnitt dieser Fäden ist rund und ihr Gehalt an Xanthogenschwefel Gamma liegt zwischen 14 und 22.

Diese Fäden werden abschließend wieder aufgenommen und durch eine bekannte Zellwollschneidemaschine gegeben, die sie in Abschnitte von 3 bis 10 mm Länge zerschneidet. Der Schnitt läßt sich ohne Schwierigkeiten durchführen, und es wird so letztendlich eine faserige Masse erhalten, mit der die gewohnten Verfahrensschritte der vollständigen Regeneration der Cellulose durch Waschen, Entschwefeln, Ausspülen und Trocknen durchgeführt werden.

Man erhält schließlich eine Viskosefaser mit rundem Querschnitt, von guter Homogenität und einer guten Eignung im Speziellen für die Papierindustrie.

Beispiel 6: Man verfährt wie im Beispiel 5, jedoch werden in diesem Fall die frisch extrudierten Fäden direkt in eine konventionelle Zellwollschneidemaschine gegeben, die diese Fäden in diskontinuierliche Filamente von ungefähr 120 bis 130 mm Länge zer-

schneidet. Die Bruchfestigkeit für einen Faden von 50 Mikrometer Durchmesser beträgt ungefähr 7 Gramm, er hat einen runden Querschnitt und eine merkliche Plastizität. Der Gehalt an Xanthogenschwefel Gamma variiert etwa zwischen 14 und 22. Nach Durchführung der abschließenden Behandlungsschritte entsprechend dem Beispiel 5 erhält man Zellwolle, die im Besonderen für Verarbeitung mit Wolle gut geeignet ist.

Beispiel 7: Es wird entsprechend dem in der Tabelle aufgeführten Beispiel 4 verfahren. Am Ausgang des Flüssigkeitsbades für die Vor-Regeneration wickelt man die frisch ersponnenen, gut individualisierten, von aller ihrer zwischen den Fäden bestehenden Klebekraft befreiten und eine Bruchfestigkeit von etwa 17 Gramm pro Faden von 30 Mikrometer Durchmesser aufweisenden Fäden auf Spulen.

Die so aufgewickelten Filamente werden anschließend den gewöhnlichen Verfahrensschritten für die vollständige Regeneration der Cellulose durch Waschen, Entschwefeln, Spülen und Trocknen unterzogen.

Man erhält so Viskosefilamente mit rundem Querschnitt, die eine gute Homogenität aufweisen und sich gut für textile Anwendungen eignen.

Bezugszeichenliste

1	Vorratsgefäß	33	Rolle
1a	Boden des Vorratsgefäßes	34	Rolle
2	Zuführrohr	35	Rolle
3	Manometer	36	Umlenkende des Bandes
4	Spinndüse	37	Abzugsvorrichtung
5	Zylinderansatz	38	Basis von 7
6	Kapillare	39	Gewinde
7	Kolonne		
8	Einlaßöffnung		
9	Homogenisierer		
10	Zuleitung für Gemisch		
11	Mischkammer		
12	Zuleitung für Druckluft		
13	Zuleitung für Säure		
14	Fritte		
15	Fritte		
16	Trichterteil		
17	Trichterteil		
18	Tülle des Trichters		
19	Verengung		
20	Wanne		
21	Deckel		
22	Boden v. 20		
23	Rohrleitung		
24	Pumpe		
25	Rohr		
26	Durchlaß		
27	Viskose		
28	Faden		
29	Flüssigkeit		
30	Aufspulzylinder		
31	gewölbte Fläche		
32	endloses Band		

43
Leerseite